



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08011436 A**(43) Date of publication of application: **16 . 01 . 96**

(51) Int. Cl.

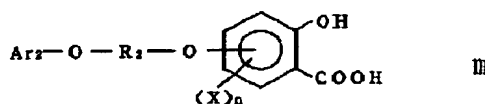
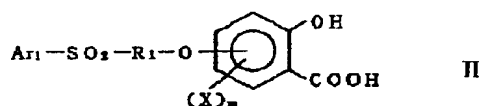
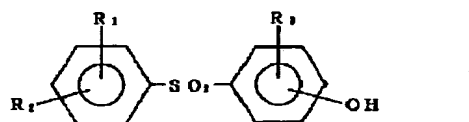
B41M 5/30
B41M 5/26(21) Application number: **06109420**(22) Date of filing: **24 . 05 . 94**(30) Priority: **28 . 12 . 93 JP 05336501**
28 . 04 . 94 JP 06 91948(71) Applicant: **NEW OJI PAPER CO LTD**(72) Inventor: **MINAMI TAKEHIRO**
INADA SATOKO
MORITA YASUYOSHI
KAWAI MASATO
KAWAMURA MASATO(54) **THERMAL RECORDING MATERIAL**

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the preservability of a recording image and the water resistance of a recording surface and to reduce background fog by providing a recording layer containing a basic dye, a specific coupler, an adhesive and a specific dispersant on a support.

CONSTITUTION: A thermal recording material is formed by providing a recording layer containing a colorless or light-colored basic dye, a specific coupler, an adhesive and a specific dispersant on a support. As the coupler, a hydroxydiphenylsulfonic acid derivative represented by formula I (R_1 is H, a halogen atom, or a hydroxy group and R_2 and R_3 are H, a hydroxy group or an alkyl group), a salicylic acid derivative represented by formulae II, III (Ar and Ar_2 are a phenyl group or a naphthyl group, R_1 and R_2 are a 1-12C alkylene group, X_1 and X_2 are a 1-12C alkyl group and m and n are respectively an integer of 1-3) and 4,4'-bis(p-toluenesulfonylaminocarbonylamino) diphenylmethane are used. As the dispersant, an ammonium salt of a maleic anhydride type copolymer is used.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-11436

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl.⁶B 4 1 M 5/30
5/26

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/ 18 1 0 8
1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-109420

(22) 出願日 平成6年(1994)5月24日

(31) 優先権主張番号 特願平5-336501

(32) 優先日 平5(1993)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-91948

(32) 優先日 平6(1994)4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 南 毅弘

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(72) 発明者 稲田 聡子

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(72) 発明者 森田 康義

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

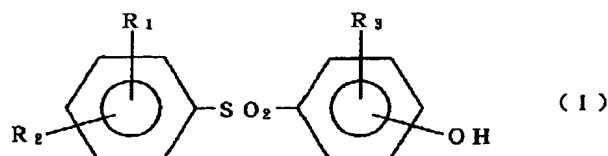
【目的】 記録像の保存性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体を提供することにある。

【構成】 支持体上に、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として4, 4'-ビス (p-トルエンスルホンアミノ) ジフェニルメタン、一般式

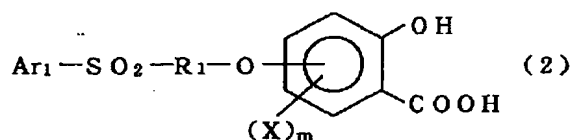
(1) で表される4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン等の化合物、一般式 (2) で表される4-(3-p-トリルスルホンプロピルオキシ) サリチル酸の亜鉛塩等の化合物、または4-(2-p-

メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸の亜鉛塩等の化合物を用い、更に該呈色剤および/または塩基性染料の分散剤として無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を用いた感熱記録体。

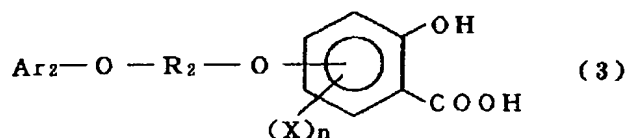
【化1】



【化2】



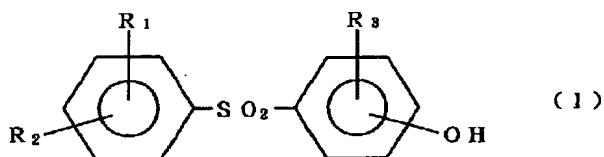
【化3】



【特許請求の範囲】

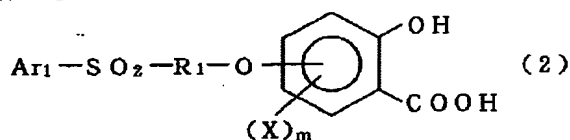
【請求項1】支持体上に、無色または淡色の塩基性染料、呈色剤、および接着剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、一般式(1)で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、一般式(2)または一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体、或いはそれらサリチル酸誘導体の亜鉛塩を用い、更に該呈色剤および/または塩基性染料の分散剤として無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を用いたことを特徴とする感熱記録体。

【化1】

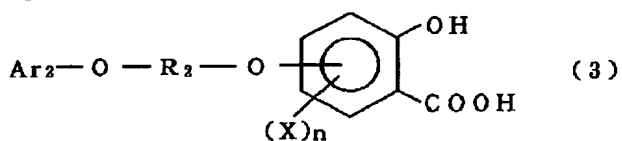


〔但し、一般式(1)において、R₁は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有するアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有するアリールオキシ基を表す。R₂、R₃はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有するアルキル基、置換基を有するアリール基を表す。〕

【化2】



【化3】



〔一般式(2)および一般式(3)において、Ar₁及びAr₂は置換基を有してもよいフェニル基、または置換基を有してもよいナフチル基を示し、R₁及びR₂はC₁~C₁₂のアルキレン基、又はアリーレン基を示す。また、X₁及びX₂は水素原子、又はC₁~C₁₂のアルキル基を示し、m及びnは1~3の整数を示す。〕

【請求項2】無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩が、スチレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩またはイソブチレン-マレイン酸共重合体である請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】ジフェニルスルホン誘導体が、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、2,

4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンから選ばれる少なくとも一種である請求項1および請求項2記載の感熱記録体。

【請求項4】記録層の接着剤としてスチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、またはコロイダルシリカ含有アクリルエマルジョンから選ばれる少なくとも一種を用いた請求項1、請求項2および請求項3記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無色または淡色の塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、記録像の保存性と記録面の耐水性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用して熱により両発色物質を接触せしめて発色画像を得るようにした感熱記録体は良く知られている。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】

しかし、従来の感熱記録体では、油や可塑剤等のような薬品と接触すると記録濃度が低下するとか、ひどい場合には記録がまったく消失してしまう問題があった。このような保存安定性を改良するため、記録層上に保護層を設置することが提案されている。例えば、特開昭56-146794号公報には疎水性高分子エマルジョン等を用いて保護層を形成することが開示されており、また特開昭58-99189号公報には記録層上に水溶性高分子化合物または疎水性高分子エマルジョンを中間層として設け、そのうえに疎水性高分子化合物を樹脂成分とする油性塗料を用いて保護層を設けることが開示されている。これらの手段によって改善の効果は認められたが、長期保存性に関してはまだ十分な手段では無かった。これは記録層自体の保存性が不十分なためであり、これを改善するため、芳香族イソシアネート化合物とイミノ化合物を発色成分とする(特開昭58-38733号公報、特開昭58-149388号公報、特開昭59-115888号公報、特開平4-164686号公報、特開平4-284288号公報、特開平4-305489号公報)、或いは酸性呈色剤として保存性の高いサリチル酸誘導体またはその金属塩を使う(特開平4-65292号公報、特開平4-119880号公

報、特開平 4-211989 号公報) を使用する等が提案されている。しかし、記録層の保存性を高められる材料で十分な感度を有するものはなかった。また、ハンディターミナル用途等、感熱記録体が戸外で使用される場合も増えているが、記録層表面に水滴がかけると、記録層が剥がれ易くなる等の問題があり、記録層の耐水性の改善が要望されている。一般に、記録層を耐水化するには記録層中にグリオキサール等のアルデヒド基を有する化合物や炭酸ジルコニウムアンモニウム塩等の耐水化剤を添加する方法があるが塗液が増粘するなどの新たな問題が発生する。

【0004】

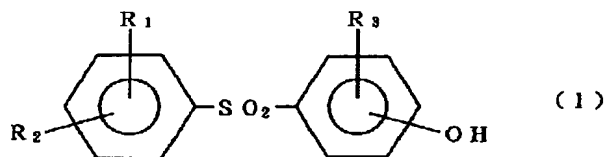
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上述のような問題点を解決し、記録像の保存性と記録面の耐水性に優れ、しかも地肌カブリの少ない感熱記録体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、支持体上に、無色または淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、呈色剤として 4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、一般式(1)で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、一般式(2)または一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体、或いはそれらサリチル酸誘導体の亜鉛塩を用い、更に該呈色剤および/または塩基性染料の分散剤として無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を用いることにより、上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【化4】

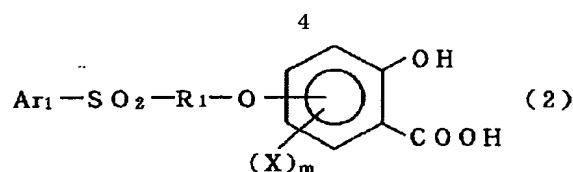


【0007】〔但し、一般式(1)において、R₁は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アリール基、アリールオキシ基、置換基を有するアルコキシ基、置換基を有するアルキル基、置換基を有するアリール基、置換基を有するアリールオキシ基を表す。R₂、R₃はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シクロアルキル基、置換基を有するアルキル基、置換基を有するアリール基を表す。〕

【0008】

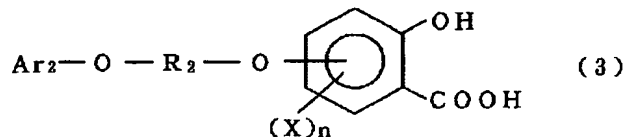
【化5】

(3)



* 【0009】

【化6】



【0010】〔一般式(2)および一般式(3)において、Ar₁及びAr₂は置換基を有してもよいフェニル基、又は置換基を有してもよいナフチル基を示し、R₁及びR₂はC₁~C₁₂のアルキレン基、又はアリーレン基を示す。また、X₁及びX₂は水素原子、又はC₁~C₁₂のアルキル基を示し、m及びnは1~3の整数を示す。〕

【0011】

【作用】感熱記録層の呈色剤として、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、ヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、またはサリチル酸誘導体(以下、本呈色剤と称す)を用いた感熱記録体は、高湿度下で地肌カブリが発生する傾向があり、この改善を強く望まれている。地肌部分あるいは記録像保存性の改善には、無水マレイン酸系共重合体の塩を記録層あるいは保護層にバインダーとして配合することが多く提案されている(特開平 4-22677 号公報、特開昭 55-164193 号公報、特開昭 62-220386 号公報、特公昭 57-46752 号公報、特開昭 54-84745 号公報、特開昭 54-85040 号公報、特開昭 62-41081 号公報、特開昭 63-139782 号公報、特開平 3-288690 号公報、特公昭 59-16949 号公報、特開平 2-103181 号公報、特開昭 60-15191 号公報、特開昭 62-44493 号公報、特開昭 57-199690 号公報、特公平 4-57516 号公報、特開平 2-169291 号公報、特開平 2-155691 号公報、特開平 4-169286 号公報)。

【0012】本呈色剤を使用した記録層の場合、無水マレイン酸系共重合体の塩を単にバインダーとして使用しても地肌部の保存性向上効果が少ないが、無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を、塩基性染料及び/または本呈色剤の分散剤として少量使用した場合に地肌部分の白色度低下防止に顕著な効果が認められた。これは、乾燥によって無水マレイン酸系共重合体のアンモニウムが飛んで水に不溶化する為と考えられる。つまり本呈色剤の分散剤としてポリ無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を用いると、分散時に乾燥後水不溶性となる無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩が本頭

*

50

色剤を包み込み、本呈色剤を塗工層中に溶け出しにくくするため、地肌カブリが抑制されるものと考えられる。また、塩基性染料の分散剤として無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩を使う場合も、分散時に乾燥後水不溶性となる無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩が塩基性染料を包み込み、塗膜中に溶けだした本呈色剤と染料の反応を阻害するため、地肌カブリの発生が抑制されるものと考えられる。

【0013】本発明における無水マレイン酸系共重合体のアンモニウム塩とは、スチレンまたは α -オレフィンに基づく構造単位と無水マレイン酸に基づく構造単位を基本構造として有しているもの。例えば、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、プロピレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、ブタジエン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、イソブチレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、ジイソブチレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、イソプテン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、スチレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、ビニルアセテート-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩、メタクリルアミド-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩等が挙げられる。なかでもスチレン-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩またはイソブチレン-マレイン酸共重合体が特に好ましい。分子量としては500から40000が好ましく、特に5000から20000の範囲のものが好ましい。これよりも分子量が低いと地肌部の着色抑制効果に乏しくまた反対にこれよりも分子量が高いと分散液の粘度が高くなり過ぎる為、分散効率が低下する。また、無水マレイン酸系共重のアンモニウム塩の添加量としては本呈色剤或いは塩基性染料1重量部に対して0.005から0.2重量部、好ましくは0.01~0.1重量部の範囲で調節するのが望ましい。

【0014】塩基性染料の呈色剤として4, 4'-ビス(p-トルエンスルホンアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、一般式(1)で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、一般式(2)または一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体或いはそれらサリチル酸誘導体の亜鉛塩を用いた感熱記録体は可塑性剤や油等の薬品および経時的な保存性には優れているが、十分な記録感度を得ることができなかった。そこで、記録感度を高める特定の呈色剤の平均粒子径を3 μ m以下にしたが、地肌カブリなる新たな問題が生じた。しかし、特定の呈色剤の平均粒子径を1.0~3.0 μ mの範囲にし、且つ0.3 μ m以下の粒子を呈色剤に対し20重量%以下、好ましくは10重量%以下にすることにより、記録感度に優れ、しかも地肌カブリの発生を抑制する効果が得られた。特定の呈色剤の平均粒子径が1.0 μ m未満、または粒子径が0.3 μ m以下の特定の呈色剤が特定の呈色剤に対し10重量%を越えると地肌カブリの発生を抑制する効果が得られない。また、特定の呈色剤

の平均粒子径が3.0 μ mを越えると所望の記録感度が得られない。

【0015】上記特定の呈色剤の平均粒子径を1.0~3.0 μ mの範囲にし、且つ0.3 μ m以下の特定の呈色剤の粒子を呈色剤に対し20重量%以下にする方法としては、特定の呈色剤を含有する分散液において、分散液中の特定の呈色剤の濃度を30~50重量%にして、サンドミル等の湿式微粉碎機で処理することにより得られる。

【0016】更に、記録層の耐水性を向上させるために、記録層中に、接着剤としてスチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン-無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、またはコロイダルシリカ含有アクリルエマルジョンから選ばれる少なくとも一種を使用することが好ましい。アルカリ塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、或いはこれらの塩の共存したものが挙げられるが、とりわけアンモニウム塩が好ましく用いられる。これらの接着剤の分子量は30000~250000が好ましく、特に80000~150000のものがより好ましい。これら接着剤の使用量としては記録層の全固形量に対して5~30重量%、より好ましくは8~20重量%の範囲で調節するのが望ましい。これら接着剤の使用量が5重量%未満になると耐水性が不足し、30重量%を越えると記録感度が低下する恐れがある。

【0017】本発明で使用される塩基性染料としては、各種公知のものが挙げられ、具体的には、例えば3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3'-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3'-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリルメタン系染料、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メチルスピロージナフトビラン、3-エチ

ルースピロージナフトピラン、3-フェニルースピロージナフトピラン、3-ベンジルースピロージナフトピラン、3-メチルナフト- (6'-メトキシベンゾ) スピロピラン、3-プロピルースピロージベンゾピラン等のスピロ系染料、ローダミン-Bアニリノラクタム、ローダミン (p-ニトロアニリノ) ラクタム、ローダミン (o-クロロアニリノ) ラクタム等のラクタム系染料、

【0018】3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイジノ)-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (N-アセチル-N-メチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (N-メチル-N-ベンジル) アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-ジエチルアミノフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7- (p-トルイジノ) フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (2-カルボメトキシフェニルアミノ) フルオラン、3- (N-シクロヘキシル-N-メチル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (o-クロロフェニルアミノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-7- (o-クロロフェニルアミノ) フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-p-ブチルフェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7- (o-フルオロフェニルアミノ) フルオラン、3-ジブチルアミノ-7- (o-フルオロフェニルアミノ) フルオラン、3-ジ (n-ブチル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-メチル-N-n-アミル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-n-アミル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-iso-アミル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-メチル-N-n-ヘキシル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-n-ヘキシル) アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、3- (N-エチル-N-β-エチルヘキシル) アミノ-6-メチル

-7-フェニルアミノフルオラン、3- [N- (3-エトキシプロピル)-N-エチル] アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料等が挙げられる。

【0019】なお、これらの塩基性染料は、必要に応じて二種類以上を併用することができる。塩基性染料と特定の呈色剤との使用比率は、用いられる塩基性染料の種類に応じて適宜調節されるが、一般に塩基性染料100重量部に対して50~500重量部、好ましくは100~300重量部程度の特定の呈色剤が使用される。

【0020】本発明は呈色剤として4, 4'-ビス (p-トルエンスルホン) アミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタンまたは一般式 (1) ~ (3) で表される化合物を用いるものであるが、なかでも一般式 (2) または一般式 (3) で表される化合物、或いはそれらの亜鉛塩が好ましい。一般式 (1) で表されるヒドロキシジフェニルスルホン誘導体の具体例としては、以下のような化合物を挙げることができる。

【0021】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2-ヒドロキシ-5-tert-ブチル-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-tert-アミル-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-ヒドロキシ-5-tert-ブチル-3'-メチル-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン等が挙げられる。これらの中でも、特に4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホンが発色性に優れしかも地肌カブリが極めて少なく好ましい。一般式 (2) で表されるサリチル酸誘導体の具体例としては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。4-フェニルスルホンニルメトキシサリチル酸、5-フェニルスルホンニルメトキシサリチル酸、4- (3-フェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、5- (3-フェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、4- (3-p-メトキシフェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、5- (3-p-メトキシフェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、4- (3-p-イソプロピルオキシフェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、5- (3-p-イソプロピルオキシフェニルスルホンニルプロピルオキシ) サリチル酸、4- (3-p-トリルスルホンニルメトキシ) サリチル酸、5- (3-p-トリルスルホンニルメトキシ) サリチル酸、4- (3-p-

ートリルスルホニルプロピルオキシ) サリチル酸、5-(3-p-ートリルスルホニルプロピルオキシ) サリチル酸等。

【0022】一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体の具体例としては、例えば以下のような化合物を挙げることができる。4-(2-フェノキシエトキシ) サリチル酸、5-(2-フェノキシエトキシ) サリチル酸、4-(4-フェノキシブトキシ) サリチル酸、5-(4-フェノキシブトキシ) サリチル酸、4-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸、5-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸、4-(2-p-エチルフェノキシエトキシ) サリチル酸、5-(2-p-エチルフェノキシエトキシ) サリチル酸、4-(2-p-クロルフェノキシエトキシ) サリチル酸、5-(2-p-クロルフェノキシエトキシ) サリチル酸、4-(2-p-ベンジルオキシフェノキシエトキシ) サリチル酸、5-(2-p-ベンジルオキシフェノキシエトキシ) サリチル酸等。勿論、これらのサリチル酸誘導体及び/又はその亜鉛塩に限定するものではなく、また必要に応じて二種類以上の化合物を併用することもできる。

【0023】本発明では、特に顕色剤として一般式(2)、一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体及び/又はその亜鉛塩を用いることで、発色性や特に記録像の保存性に優れた感熱記録体を得られるが、さらに、別に金属化合物を併用することでこれらの特性を一層向上させることができる。かかる金属化合物としては、亜鉛の酸化物、水酸化物、硫化物、ハロゲン化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩、硝酸塩又はハロゲン錯塩等が例示できる。その具体例としては、例えば酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、ケイ酸亜鉛等が挙げられる。勿論、これら金属化合物は二種類以上を併用することもできる。上記金属化合物の使用量については必ずしも限定するものではないが、通常一般式(2)、一般式(3)で表されるサリチル酸誘導体及び/又はその亜鉛塩100重量部に対して1~500重量部、好ましくは5~300重量部程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0024】また、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で従来から公知の呈色剤として、例えば4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、ナフトール、β-ナフトール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、サリチル酸アニリド、ノボラック型フ

エノール、ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、シュウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1,7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、p-ニトロ安息香酸、これら有機呈色剤と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、錫、ニッケル等の多価金属との塩等を併用することもできる。

【0025】記録層の保存性を更に改良するために保存性向上剤を添加することも何ら差つかえない。このような保存性向上剤としては、例えば1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、4,4'-(1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノールなどのフェノール系の化合物、

【0026】4-(2-メチル-1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルフォン、4-(2-エチル-1,2-エポキシエチル)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジル)ジフェニルスルフォン、4-(2-エチル-グリシジル)ジフェニルスルフォン、4-(2-ブチル-グリシジル)ジフェニルスルフォン、4-(3-メチル-3,4-エポキシブチル)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-3,4-エポキシブチル)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-2,3-エポキシブチル)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-1,2-エポキシエチルオキシ)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-2,3-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-1,2-グリシジルオキシ)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-4'-クロロジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-4'-プロモジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-4'-メチルジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-2',4'-ジメチルジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)-2',4'-ジクロロジフェニルスルフォン、4-(2-メチル-グリシジルオキシ)

メトキシ)ジフェニルスルフォン、4-(2-メチルグリシジルオキシ-4'-(p-メトキベンジルオキシ)ジフェニルスルフォン、等のジフェニルスルフォン誘導体が挙げられる。もちろん、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて2種以上の化合物を併用することもできる。

【0027】感熱記録体の感度を向上するために記録層に配合される増感剤としては、例えばパラベンジルピフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ-*o*-クロルベンジル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、シュウ酸ジ-*p*-クロルベンジル、シュウ酸ジ-*p*-メチルベンジル、1,2-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、*p*-(4-メチルフェノキシ)ジフェニルなどが少なくとも1種以上使用できる。

【0028】これらの増感剤は、それぞれ別にあるいは塩基性染料等と共に水を分散媒体として使用しサンドグラインダー、アトライター、ボールミル、コボーミル等の各種湿式粉碎機によってポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、およびスチレン-無水マレイン酸共重合体塩及びそれらの誘導体などのような水溶性高分子化合物の他、界面活性剤などと共に分散させ分散液とした後、記録層塗料調製に用いられる。

【0029】本発明において、他に記録層を構成する材料としては接着剤、無機または有機顔料、ワックス類、金属石鹸、耐水化剤、更に必要に応じ紫外線吸収剤、保存性向上剤、蛍光染料、着色剤などを挙げることが出来る。接着剤樹脂としては一般に知られている接着剤樹脂との組み合わせることは可能で、例えばポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カチオン基変性ポリビニルアルコール、スルフォン基変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、アラビアゴミ、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性樹脂、

【0030】スチレン-ブタジエンラテックス、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、ポリ塩化ビニリデンエマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョンおよびアクリル酸エステル共重合体のエマルジョン等の水分散性樹脂が使用できる。また、塗膜の耐水性を強固なものとするためには、反応性基、例えばアセトアセチル基、カルボキシル基、またはアミド基等を含有する水溶性および/または水分散性樹脂接着剤と架橋剤とを組み合わせる用いることが好ましい。

【0031】架橋剤としては、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ等の多価アルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレア化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、および塩化マグネシウム等のような無機化合物またはホウ酸、ホウ砂を用いることができる。

【0032】顔料としては、例えばクレール、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルクシリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機系微粉末、並びに尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合体ポリスチレン樹脂等の有機系樹脂微粉末を挙げることが出来る。また、ワックス類としては、パラフィンワックス、カルナバロウワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスの他、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、および高級脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0033】感熱記録層の形成方法については特に限定されず、例えばエア-ナイフコーティング、バリバードコーティング、ピュアードコーティング、ロッドブレードコーティング、ショートドウェルコーティング、カーテンコーティング、ダイコーティング等の適当な塗布方法により記録層塗液を上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、微塗工紙、樹脂、ラミネート紙、ポリオレフィン系合成紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等の支持体上に、乾燥重量で2~12g/m²、好ましくは3~10g/m²程度の範囲で塗布・乾燥される。

【0034】本発明の感熱記録体に必要に応じ記録層上に一層以上の保護層を設けることができる。保護層は紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂あるいは溶剤可溶性、水溶性または水分散性の接着剤樹脂、架橋剤、顔料および必要に応じて滑剤を含有する塗料を乾燥後の塗工量が0.5~7.0g/m²、望ましくは1.0~4.0g/m²塗工して得ることができる。保護層の樹脂顔料比は80/20~20/80の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80%を越えると印字時にスティッキングが発生したり、ラベル加工時に印刷インクの接着性が低下する問題がある。また、保護層に使用する接着剤樹脂、架橋剤、顔料は記録層に使用したものが使用できるし、塗工方式も感熱層の塗工に使用した方式を利用することができる。

【0035】本発明の感熱記録体には記録層と反対面に必要に応じ裏面層を設け、カールの矯正を図ることができる。裏面層(バックコート層)の塗料、および塗工方式は保護層と同様のものを利用していても良いし、必要に応じて塗工量、樹脂/顔料比率は変更して差しつかえない。

い。更に、必要に応じて記録層の下にアンダーコート層を設けるなどの諸種の変形をすることはなんら差しつかえない。

【0036】

【実施例】以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、もちろん本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0037】実施例1

A液（発色性染料分散液）調製

3-ジ（n-ブチル）アミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン40部、分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン1333、荒川化学社製）の20%水溶液20部、および水40部からなる組成物をウルトラビスコムル（アイメックス社製サンドグラインダー）で平均粒径が0.8μmとなるように粉碎し、A液を得た。

【0038】B液（呈色剤、熱可融性分散液）調製

4, 4'-ビス（p-トルエンスルホンルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン20部、シュウ酸ジ-
p-メチルベンジルエステル25部、分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン1333、荒川化学社製）の20%水溶液10部、および水45部からなる組成物をウルトラビスコムル（アイメックス社製サンドグラインダー）で平均粒径が0.8μmとなるように粉碎し、B液を得た。

【0039】C液（顔料分散液）調製

水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライトH42、昭和電工社製）60部、ポリカルボン酸型高分子活性剤（商品名：キャリボンL400、三洋化成社製）0.1部、および水40部からなる組成物を高速攪拌機にて分散し、C液を得た。

【0040】記録層の形成

A液25部、B液90部、C液40部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液7部、パラフィンワックスの30%分散液20部、接着剤としてポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製）の20%水溶液90部からなる塗液を、50g/m²の上質紙の片面に、乾燥後の塗布量が6.0g/m²となるように塗布・乾燥し、スーパーカレンダーで王研式平滑度（J. TAPPI No. 5）が2000秒となるように平滑化处理を行って感熱記録体を得た。

【0041】実施例2

B液調製において、4, 4'-ビス（p-トルエンスルホンルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタンの代わりに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0042】実施例3

B液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体

のアンモニウム塩の代わりにイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン482、荒川化学社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0043】実施例4

A液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン703S、荒川化学社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例5

A液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスルホン変成ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0044】実施例6

B液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスルホン変成ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0045】実施例7

B液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン482、荒川化学社製）を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0046】実施例8

B液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部の代わりに、ビス（3-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン20部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0047】実施例9

B液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部の代わりに、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0048】実施例10

B液調製において、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル25部の代わりに、1, 2-ジ（3-メチルフェノキシ）エタン25部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0049】実施例11

実施例1の記録層の形成において、接着剤としてポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製）の20%水溶液90部の代わりにスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン1308N、荒川化学社製）の20%水溶液90部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0050】実施例12

実施例1の記録層の形成において、接着剤としてポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製）の20%水溶液90部の代わりにスチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン1308N、荒川化学社製）の20%水溶液10部、コロイダルシリカ含有アクリルエマルジョン（商品名：LX-852-D2、固形濃度44%、ヘキスト合成社製）35部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0051】実施例13

実施例1の記録層の形成において、接着剤としてポリビニルアルコール（商品名：PVA110、クラレ社製）の20%水溶液90部の代わりにイソブチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩（商品名：ポリマロン482、荒川化学社製）の20%水溶液180部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】実施例14

B液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4-(3-
p-トリルスルホンプロピルオキシ)サリチル酸の亜鉛塩20部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】実施例15

B液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4-(3-
p-メトキシフェニルスルホンプロピルオキシ)サリチル酸の亜鉛塩20部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0054】実施例16

B液調製において、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4-(2-
p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸の亜鉛塩20部を用いた以外は、実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0055】比較例1

A液およびB液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスルホン変成ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成社製）を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0056】比較例2

A液およびB液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスチレン-無水マレイン酸共重合体のナトリウム塩を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0057】比較例3

A液およびB液調製において、スチレン-無水マレイン*

* 酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにメチルセルロース（商品名：メトロゾ60SH-03、信越化学社製）を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0058】比較例4

A液およびB液調製において、スチレン-無水マレイン酸共重合体のアンモニウム塩の代わりにスルホン変成ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセランL-3266、日本合成社製）を用いた以外は実施例2と同様にして感熱記録体を得た。

【0059】比較例5

B液調製において、4,4'-ビス(p-トリエンシルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン20部の代わりに4,4'-イソプロピリデンジフェノール20部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0060】かくして得られた感熱記録体について下記の評価を行い、その結果を表1に示す。

〔白色度〕地肌カブリの程度を評価するために、ハンター白色度計で記録層の白色度を測定した。

【0061】〔記録濃度〕感熱記録体評価機（商品名：TH-PMD、大倉電機社製）を用い、印加電圧24V、パルス幅2msにて各感熱記録体を記録させ、得られた記録像の記録濃度をマクベス濃度計（RD-914、マクベス社製）でビジュアルモードにて測定した。

【0062】〔耐熱性〕地肌カブリの促進テストとして、未記録の感熱記録体を60℃の乾燥条件下で24時間処理した後、カブリの程度をハンター白色度計で測定した。

〔耐湿性〕未記録の感熱記録体を40℃、90%RHの条件下で24時間処理した後、カブリの程度をハンター白色度計で測定した。

【0063】〔耐可塑性〕ポリカーボネートパイプ（40mmΦ）上にラップフィルム（KMH-PMD、三井東圧化学社製）を3重に巻き付け、その上に記録させた感熱記録体の記録面が外になるよう載せ、更なる上からラップフィルムを3重に巻き付け、25℃で3時間放置した後の記録濃度をマクベス濃度計にて測定し、耐可塑性を評価した。

【0064】〔耐水性〕感熱記録体の記録層面に水滴を一滴垂らした後、指で10回擦って記録層の剥がれ度合いを目視判定し、下記基準で評価した。

評価基準

○：記録層の剥がれが殆どない。

△：記録層の剥がれが少しある。

×：記録層の剥がれが多い。

【0065】

【表1】

	記 濃	録 度	白色度 (%)	耐熱性 (%)	耐湿性 (%)	耐可塑 剂性	耐水性
実施例 1	1.28	8.4	8.2	8.2	1.27	△	
実施例 2	1.38	8.7	8.6	8.6	1.33	△	
実施例 3	1.26	8.4	8.3	8.3	1.24	△	
実施例 4	1.29	8.4	8.3	8.2	1.27	△	
実施例 5	1.26	8.3	8.2	8.1	1.24	△	
実施例 6	1.27	8.3	8.2	8.2	1.25	△	
実施例 7	1.36	8.7	8.6	8.6	1.33	△	
実施例 8	1.39	8.7	8.6	8.6	1.34	△	
実施例 9	1.32	8.7	8.6	8.6	1.28	△	
実施例 10	1.37	8.7	8.6	8.5	1.31	△	
実施例 11	1.30	8.4	8.3	8.1	1.27	○	
実施例 12	1.28	8.3	8.2	8.1	1.21	○	
実施例 13	1.27	8.4	8.2	8.1	1.24	○	
実施例 14	1.39	8.5	8.6	8.6	1.29	△	
実施例 15	1.27	8.5	8.1	8.5	1.33	△	
実施例 16	1.33	8.8	8.6	8.6	1.29	△	
比較例 1	1.30	8.3	7.8	7.0	1.26	×	
比較例 2	1.28	8.4	6.3	6.1	1.27	×	
比較例 3	1.27	8.4	7.7	7.1	1.24	×	
比較例 4	1.32	8.3	7.1	6.9	1.27	×	
比較例 5	1.39	8.5	7.5	6.0	0.28	△	

【0066】

* 明の感熱記録体は記録像の保存性に優れ、しかも地肌カ

【発明の効果】表1の結果からも明らかなように、本発*

ブリの少ないものであった。

フロントページの続き

(72)発明者 河合 昌人

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王
子製紙株式会社神崎工場内

※(72)発明者 川村 正人

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王
子製紙株式会社神崎工場内